#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出願公開番号

## 特開平4-218648

(43)公開日 平成4年(1992)8月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	ΡI	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 4	7217 - 4K		
B 2 2 F 3/26	В	7803 - 4K		
C 2 2 C 38/52				
F 0 1 L 3/02	F	7114-3G		
// C 2 2 C 33/02	103 G	7619-4K		
	· 		5	審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)
(21)出願番号	特願平2-418957		(71)出願人	000006264
				三菱マテリアル株式会社
(22)出願日	平成2年(1990)12月	17日		東京都千代田区大手町1丁目5番1号
			(72)発明者	間山治
				新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリア
		-		ル株式会社新潟製作所内
			(72)発明者	石川 智美
				新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリア
				ル株式会社新潟製作所内
			(74)代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)
			(13)(42)(	THE HE WAY OF THE

## (54)【発明の名称】 内燃機関用銅溶浸焼結合金製パルプシート

### (57)【要約】

【目的】 内燃機関用銅溶浸焼結合金製バルプシートの 相手攻撃性を改善する。

【構成】 内燃機関用銅溶浸焼結合金製パルプシートの 焼結合金基体を、マイクロビッカース硬さ(MHv): 1000~1500を有するCr-Co-W系合金の相 と、MHv:500~1000を有するCo-Mo-C r 系合金の相と、MHv:300~600を有するY2 O<sub>2</sub> の相と、MHv:100~300を有するFe-C o系合金の相の4相混合組織を有する空孔率:10~2 0%の焼結合金で構成する。

Victory 1000-1500

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マイクロビッカース硬さ(MHv):1000~1500を有するCr-Co-W系合金からなる第1相:3~15%、

 $MHv: 500\sim1000$ を有するCo-Mo-Cr系合金からなる第2相:  $2\sim10\%$ 、

 $MHv:300\sim600$ を有する酸化イットリウムからなる第3相:0.3 $\sim$ 3%、

MHv:100~300を有するFe-Co系合金からなる第4相:残り、からなる組成(以上重量%)、

上記第1相,第2相,第3相,および第4相の4相混合組織、並びに10~20%の空孔率、を有する焼結合金基体に、鋼溶浸してなる鋼溶浸焼結合金で構成したことを特徴とする内燃機関用銅溶浸焼結合金製パルプシート

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、苛酷な条件下でもすぐれた耐摩耗性を示し、かつ相手攻撃性も著しく小さい内燃機関用銅溶浸焼結合金製バルブシートに関するもの 20 である。

[0002]

【従来の技術】従来、自動車などの内燃機関のバルブシートとして、例えば特開昭58-178073号公報に記載される銅溶浸焼結合金製のものはじめ、その他多くのものが提案されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の内燃機関の高速化および高出力化はめざましく、これに伴ない、これの構造部材であるバルブシートの使用環境も一段と 30 る。厳しさを増しているが、上記の従来バルブシートにおいては、苛酷な使用条件に適合すべく耐摩耗性を改善すると相手攻撃性が大きくなり、反面相手攻撃性を小さくすると自身の耐摩耗性低下が著しいなどの点で、これに十分満足に対応することができないのが現状である。 MF

[0004]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、苛酷な使用環境下ですぐれた耐摩耗性を示し、かつ相手攻撃性の小さい内燃機関用パルプシートを開発すべく研究を行なった結果、バルブシートを網溶浸焼結合金で構成し、この場合、銅溶浸前の基体を、それぞれ硬さ(マイクロビッカース硬さ)が段階的に連続変化する所定割合の4相の混合組織からなる焼結合金、すなわち、いずれもマイクロビッカース硬さ(MHv)で、

第1相の硬さを1000~1500、

第2相の硬さを500~1000、

第3相の硬さを300~500、

第4相の硬さを100~300、

とした硬さ分布とすると共に、それぞれの含有割合を、

重量%で(以下%で示す)。

第1相:3~15%、 第2相:2~10%、

第3相:0.3~3%、 第4相:残り、

とし、さらに第1相を、Cr-Co-W系合金、望ましくは、

 $Co: 20 \sim 30\%$ .

 $W: 20 \sim 30\%$ 

 $Cr: 30 \sim 40\%$ 

 $Nb: 0. 2\sim 2\%$ 

 $Si:0.2\sim2\%$ 

 $C: 1 \sim 3\%$ 

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有10 するCr-Co-W系合金、第2相を、Co-Mo-Cr系合金、望ましくは、

 $Mo: 20 \sim 40\%$ 

 $Cr: 5 \sim 15\%$ 

 $Si:1\sim5%$ 、を含有し、残りがCoと不可避不純物 からなる組成を有するCo-Mo-Cr系合金、第3相 をMHvで400 $\sim600$ の酸化イットリウム(以下 $Y2O_3$ で示す、また $Y2O_3$ の硬さは結晶配向や不純物 含有量などによって前記範囲内で変化する)、第4相を、Fe-Co系合金、望ましくは、

Co: 2~10%、

 $Mo: 0. 5 \sim 3\%$ 

Ni: 0.  $5 \sim 4\%$ 

 $C:0.5\sim1.5\%$ 

を含有し、さらに必要に応じて、

 $Cr: 0.5 \sim 5\%$ ,  $Nb: 0.1 \sim 2\%$ ,

のうちの1種以上、を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe-Co系合金で構成し、かつ空孔率を10~20%とした焼結合金で構成すると、この結果の銅溶浸焼結合金製バルプシートは、これを苛酷な条件下で使用しても、上記の4相の相互作用で、相手部材であるバルブの損傷が著しく抑制された状態で、すぐれた耐摩耗性を示すという研究結果を得たのである

【0005】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、

MHv:1000~1500を有するCr-Co-W系合金からなる第1相:3~15%、

 $MHv:500\sim1000$ を有するCo-Mo-Cr系合金からなる第2相: $2\sim10%$ 、

MHv:400~600を有するY2O3からなる第3相:0.3~3%、

MHv:100~300を有するFe-Co系合金から の なる第4相:残り、からなる組成、

上記第1相、第2相、第3相、および第4相の4相混合 組織、並びに10~20%の空孔率、を有する焼結合金 基体に、銅溶浸してなる銅溶浸焼結合金で構成してなる 内燃機関用銅溶浸焼結合金製パルプシートに特徴を有す るものである。

【0006】なお、この発明のバルブシートにおいて、 焼結合金基体を構成する第1~4相の硬さ分布および含 有割合は、いずれも多数の試験結果にもとづいて経験的 に定めたものであり、したがってそれぞれの硬さが上記 50 の範囲から外れて4相の連続的硬さ変化が保持されなく なったり、それぞれの含有割合が上記の範囲を外れて全体的硬さパランスがくずれ、相対的に硬さが低くなったり、あるいは高くなったりすると、耐摩耗性および相手攻撃性のうちの少なくともいずれかの性質が劣ったものになるものであり、また空孔率に関しては、従来銅溶浸焼結合金の場合と同様であって、その値が10%未満では銅溶浸が不十分となって所望の強度を得ることができず、一方その値が20%を越えると、耐摩耗性の低下が著しくなるという理由で10~20%に定めたものである。

#### [0007]

【実施例】つぎに、この発明のバルプシートを実施例に より具体的に説明する。

【0008】原料粉末として、それぞれ表1、表2、および表3に示される硬さおよび組成を有する粒度:100mesh以下のアトマイズド合金粉末、および平均粒径:3 $\mu$ m、MHv:420のY2O3粉末を用意し、これら原料粉末を表2に示される配合組成に配合し、ステア\*

\*リン酸亜鉛:1%を加えてミキサーにて30分間混合した後、5~7 ton/cm²の範囲内の所定の圧力で圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を500℃に30分間保持して脱脂し、ついでアンモニア分解ガス雰囲気中、1100~1200℃の範囲内の所定温度に1時間保持の条件で焼結して、同じく表2に示される空孔率を有し、かつ配合組成と実質的に同一の組成をもった4相混合組織の焼結合金基体を形成し、引続いてこれにメタン変成ガス雰囲気中、温度:1100℃に15分間保持(溶浸10 率:85~95%)の条件で銅溶浸を行ない、さらに620~700℃の範囲内の所定温度に90分間保持の条件で熱処理を施すことにより外径:34m×内径:27mm×厚さ:7mmの寸法をもった本発明銅溶浸焼結合金製パルブシート(以下本発明銅溶浸パルブシートという)1~16をそれぞれ製造した。

[0009]

【表1】

AM 394		硬き		咸	∌	粗		戱	(質量%)
			C o	w	Cr	NЬ	S i	c	Fe+不能物
	A	1980	21, 3	25. 0	35. 3	0. 96	1. 02	2.1	装
	В	1270	25. l	25. 2	35. 1	Q 92	l. <b>4</b> 5	2. 0	践
	С	1810	29. 5	14.8	34. 1	Lŧ	9. 92	2. !	聂
	D	1080	25, 2	20, 2	35. 5	D 98	1. 49	1. 9	践
第1朝形成用	E	1420	25. 5	<b>90.</b> 1	34, 8	Q 95	. 18	1. 8	真
Cr-Co-W	F	1250	25. 3	14.4	11.1	L1 (	1. 12	1. 9	丹
乘合金粉末	G	1460	24, 8	24. T	39. €	Li i	l, 01	1.0	長
	H	1220	25. 0	25. 3	\$5, 2	0. 22	1, 40	2, 2	Ŗ
	I	1310	15. 6	25. 1	15. <b>1</b>	L1 (	). 98	1. 7	践
	J	1370	24. 8	25. 5	14.1	0.97	. 23	2. 5	銭
	ĸ	1440	24. 0	25. 5	35. 1	L C	. 9	1.9	践
	L	1170	25. 1	24. 9	14. 1	0.92	. 06	1,1	践
	M	1390	25. J	24. 6	15. 2	L1 (	. 12	1.1	丑

[0010]

【表2】

					•			
種別		硬き 成分組成 (重量)						
		(MHv)	Мо Ст		Si	Co+不純物		
	а	580	20. 4	8. 5	1, 7	践		
	ь	790	30. 2	B. 3	1. 5	蒉		
第2相形成用	c	950	39. 6	8, 6	2. 6	八		
Co-Mo-Cr	đ	670	28. 3	5. l	2. 8	残		
系合金粉末	6	880	28. 2	14. 6	2.4	蘋		
	f	620	28, 7	B. 5	1. 1	残		
	g	820	18. 5	8. 7	4, 8	残		

[0011]

【表3】

	1207								
78 84		種き		成	分	i	Ħ	脏	(重量%)
		(MHV)	Co	Мо	Νi	С	Сr	Nb	Fe+不執物
	7	192	2. 2	1. 9	2.1	0. 9Z	-	-	践
	1	182	6, 4	1, 9	2, 1	1, 01	-	-	残
	ゥ	141	1. 7	1. 🛡	L)	e. 92	_	_	残
 	Ŧ	163	£. I	1. 53	21	1. 04	-	_	残
}	*	261	5. 3	2. 9	2. 1	1. 01	-	1	残
第4相形成用	n	176	5. 2	1. 1	0. 52	1. 00	_	-	残
Fe-Co	+	261	5. 8	1. 0	21	1. 02	-	-	残
系合金粉末	7	116	<b>5.</b> [	3. ♦	2. 1	<b>0.</b> 51	-	-	္
	ታ	191	5. 0	1, 2	1.)	1, 18	-	1	残
	П	224	5. 3	1. \$	3. 1	1. 04	0. 53	-	残
	4)	250	5. I	1.0	1. 1	1. 08	11	-	鶧
	٧	213	<b>5</b> . 5	4. 9	2. L	0. 94	4.8	į	蓺
	2	211	<b>5</b> . 0	L 1	2.1	0, 96	_	0. 12	強
	¥	236	\$. I	1, 4	2, )	1, 04	_	1.1	弢
	7	251	5. 2	1. 8	2,1	D. 96	-	1, 9	残
	4	181	5. 0	1. 0	1.1	6. 59	1. 6	0.8	残

【0012】また、比較の目的で、上記の特開昭58-178073号公報の実施例にもとずき、原料粉末とし て、粒度: 3 2 5 mesh以下の黒鉛粉末、平均粒径: 3 μ mのCo粉末、粒度:325mesh以下のNi粉末、同2 5 0 mesh以下のFe-Mo合金 (Mo: 40%含有) 粉 末、同250mesh以下の2.5%C-10%Co-19 %W-63.5%Cr-5%Feからなる組成をもった Cr基合金粉末、およびアトマイズ鉄粉を用い、これら 30 雰囲気:  $0.4 \, \text{kg/cm}^2$  の圧力のプロパンガスと、流 原料粉末を、容量%で、C:1.2%、Co:6%、N i:2%、Fe-Mo合金:1%、Cr基合金:8%、 鉄粉:残りからなる配合組成に配合し、上記実施例と同 じ条件で、混合し、圧粉体に成形し、脱油し、さらに焼 結して、表2に示される空孔率をもち、かつFe系合金 素地に上記Cr基合金とFe-Mo合金とが均一に分散 した組織を有する焼結合金基体を形成し、これに同じく 同一の条件で、銅溶浸、サブゼロ処理、および熱処理を 施すことにより従来銅溶浸焼結合金製パルプシート(以

下従来銅溶浸バルブシートという)を製造した。

【0013】ついで、この結果得られた各種の銅溶浸パ ルプシートを、パルプシート台上摩耗試験機にセット

パルプの材質:JIS·SUH-36、

バルブの加熱温度:900℃、 バルブの着座回数:3000回/分、

量:1.51/min の酸素による燃焼ガス、

バルプシートの加熱温度(水冷):300~350℃、

試験時間:100時間、

の苛酷な条件で摩耗試験を行ない、バルブシートの最大 摩耗深さを測定して耐摩耗性を評価し、また相手部材で パルプの最大摩耗深さを測定して相手攻撃性を評価し た。これらの測定結果を表4に示した。

[0014]

【表4】

Γ-		* #	の配合	租政(1	( 基金	基体の	最大摩	パルプの
, <b>1</b>		館1相	第2相	10 8 相	的人相	空孔率	影響さ	最大學系
		助工研	熟之他	mom	JF 6.113	(%)	(# <b>m</b> )	渡き(jn)
	ı	1. 5	8.4	1. \$	(ア) : 顕	10. 9	L)	11
	2	1. 0	6.4	1. \$	(イ) :茂	15. 7	L0	(5
*	3	11. 1	1.4	1. 5	(ウ) :趙	15, 3	15	60
発	4	9.0	1, 5	l, \$	(エ) : 八	12, 2	L5	10
明	δ	1. 0	1. 6	1. \$	(水) : 資	IL 1	ti.	55
A	6	3, 4	i. b	6.1	(カ):残	l3. 1	i.i	) (
幕	7	3. 1	6. D	1, 1	(牛):競	15. 2	25	15
볹	8	14. 5	6, 0	1. 1	(ク) :羨	19. 2	10	<b>8</b> 5
γŧ	9	4. \$	6. B	1. 1	(ケ):銭	12, 9	ŞI	10
n	LO	9. 1	6. 0	3, 1	(コ) :西	15. 3	11	66
7.	п	9, 1	6, Q	2, 8	(サ):鶏	16. 2	21	15
シ	l ž	4. 5	6. 0	1. 1	(シ) : 銭	LT, 9	41	<b>51</b>
1	11	8. 0	6. 0	2, 4	(ス) :銭	15, 1	11	50
ŀ	11	1, 6	<b>6.</b> I	2, 4	(セ) :葵	14. T	15	<b>{I</b>
	li	4. 5	6. 0	1. 1	(ソ) :残	18. 9	24	40
	11	1. 5	<b>1.</b> 0	2. 1	(タ) :燕	17. \$	10	40
従来領部	泛	(明	相構	記 教		14. 1	5.0	180
パルプシー	<b>-</b>						<u> </u>	

### [0015]

【発明の効果】表1~4に示される結果から、本発明銅溶浸パルプシート1~16は、いずれも苛酷な条件での摩耗試験で、従来銅溶浸パルプシートに比して一段とすぐれた耐摩耗性を示し、かつ相手攻撃性も相対的に著しく低いことが明らかである。

【0016】上述のように、この発明の銅溶浸焼結合金 製パルプシートは、通常の条件では勿論のこと、内燃機 関の高速化および高性能化に伴なう苛酷な条件下での実 用に際しても、相手部材であるパルプの摩耗を著しく抑 制した状態で、すぐれた耐摩耗性を発揮するのである。 PAT-NO:

JP404218648A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04218648 A

TITLE:

VALVE SHEET MADE OF COPPER

INFILTRATED SINTERED ALLOY

FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

PUBN-DATE:

August 10, 1992

INVENTOR - INFORMATION: NAME MAYAMA, OSAMU ISHIKAWA, TOMOMI

ASSIGNEE - INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI MATERIALS CORP

N/A

APPL-NO:

JP02418957

APPL-DATE: December 17, 1990

INT-CL (IPC): C22C038/00, B22F003/26, C22C038/52, F01L003/02 , C22C033/02

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the attackability of a valve sheet made of a copper infiltrated sintered alloy for an internal combustion engine against mates.

CONSTITUTION: A sintered alloy base body for a valve sheet made of a copper infiltrated sintered alloy for an internal combustion engine is constituted of a sintered alloy with 10 to 20% porosity having a four phase mixed structure of the phase of a Cr-Co-W alloy having 1000 to 1500 micro-Vickers hardness (MHv),

the phase of a Co-Mo-Cr alloy having 500 to 1000MHv, the phase of Y<SB>2</SB>0<SB>3</SB> having 300 to 600MHv and the phase of an Fe-Co alloy having 100 to 300MHv.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio